

Publikacja / Publication	Immobilizacja metali ciężkich w zawiesinach twardniejących z popiołami z termicznego przekształcania komunalnych osadów ściekowych w świetle dynamicznych badań krótkoterminowych, Kledyński Zbigniew, Wojtkowska Małgorzata, Falaciński Paweł, Szarek Łukasz Mateusz
Adres publikacji w Repozytorium URL / Publication address in Repository	http://repo.pw.edu.pl/info/article/WUT354c850d0fad48ed917893184eb39c52/
Data opublikowania w Repozytorium / Deposited in Repository on	22 sty 2018
Cytuj tę wersję / Cite this version	Kledyński Zbigniew, Wojtkowska Małgorzata, Falaciński Paweł, Szarek Łukasz Mateusz: Immobilizacja metali ciężkich w zawiesinach twardniejących z popiołami z termicznego przekształcania komunalnych osadów ściekowych w świetle dynamicznych badań krótkoterminowych, Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, no. 30, 2017, pp. 79-92

PRACE

**Instytutu Ceramiki
i Materiałów Budowlanych**

Scientific Works
of Institute of Ceramics
and Building Materials

Nr 30
(lipiec–wrzesień)

Prace są indeksowane w BazTech i Index Copernicus

ISSN 1899-3230

Rok X

Warszawa–Opole 2017

ZBIGNIEW KLEDYŃSKI*
MAŁGORZATA WOJTKOWSKA**
PAWEŁ FALACIŃSKI***
ŁUKASZ SZAREK****

Immobilizacja metali ciężkich w zawieszinach twardniejących z popiołami z termicznego przekształcania komunalnych osadów ściekowych w świetle dynamicznych badań krótkoterminowych

Słowa kluczowe: zawiesiny twardniejące, popiół lotny z termicznego przekształcania komunalnych osadów ściekowych, metale ciężkie, immobilizacja, wymywalność.

Rosnąca liczba oczyszczalni ścieków komunalnych w Polsce, pożądanym z ekologicznego punktu widzenia, rodzi problem zagospodarowania rosnącej ilości osadów ściekowych. Metoda termicznego przekształcania osadów ściekowych, znacznie redukując objętość odpadu, powoduje wzrost koncentracji metali ciężkich w żużlu i popiołach – produktach końcowych procesu przekształcania.

Z uwagi na specyficzne właściwości popiołu lotnego z termicznego przekształcania komunalnych osadów ściekowych (TPKOŚ), m.in. niską aktywność, wysoką wodożądność, wysoką zawartość fosforu i metali ciężkich, odpad ten jest trudny do szerszego zagospodarowania w przemyśle budowlanym. Poszukiwania metod utylizacji popiołu lotnego z TPKOŚ zaowocowały próbami wykorzystania go w zawieszinach twardniejących wykorzystywanych w budownictwie hydrotechnicznym, w realizacji przesłon przeciwfiltracyjnych. Ze względu na charakter pracy tego materiału w przesłonie (ekspozycja na przepływ filtracyjny wód gruntowych) jedną z kluczowych kwestii jest stopień związania w nim metali ciężkich.

* Prof. dr hab. inż., Politechnika Warszawska, Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska, zbigniew.kledynski@pw.edu.pl

** Dr hab. inż. prof. PW, Politechnika Warszawska, Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska, malgorzata.wojtkowska@pw.edu.pl

*** Dr inż., Politechnika Warszawska, Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska, pawel.falacinski@pw.edu.pl

**** Mgr inż., Politechnika Warszawska, Wydział Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska, lukasz.szarek@pw.edu.pl

W pracy podjęto próbę określenia stopnia uwalniania wybranych metali ciężkich z matrycy stwardniałej zawiesiny twardniejącej, skomponowanej z cementu, bentonitu oraz popiołu lotnego z TPKOŚ. W tym celu pobrano eluaty z próbek, po różnym okresie ich dojrzewania, wykorzystując dynamiczną metodę krótko-terminową, tzw. *batch test*. Jako ciecz wmywającą wykorzystano: wodę destylowaną oraz 0,1-molowy roztwór kwasu chlorowodorowego.

Uzyskane wyniki wskazują na możliwość bezpiecznego zastosowania popiołu lotnego z TPKOŚ jako dodatku do zawiesin twardniejących. Zaproponowany w pracy kierunek wykorzystania popiołu lotnego z TPKOŚ wpisuje się w szeroko pojętą politykę zrównoważonego rozwoju i gospodarki cyklicznej.

1. Wstęp

W wyniku coraz powszechniejszego stosowania termicznego przekształcania komunalnych osadów ściekowych w całej Unii Europejskiej, a w szczególności w Polsce (z ok. 1% wytworzonych osadów ściekowych w 2008 r. do ok. 15% w 2014 r. [1]) pojawił się problem zagospodarowania powstających w wyniku tego procesu popiołów. Rozporządzenie [2], które wprowadziło restrykcje odnośnie do składowania osadów ściekowych bez ich przetworzenia, dodatkowo propagując stosowanie metod termicznych, tylko nasila ten problem. Powstała sytuacja stanowi bodziec do poszukiwania sposobów wykorzystania popiołów lotnych z termicznego przekształcania komunalnych osadów ściekowych (TPKOŚ), tak aby – w myśl idei *Circular Economy* – stanowiły one pełnowartościowy produkt gotowy do szerokiego wykorzystania.

Właściwości popiołów lotnych z TPKOŚ w głównej mierze zależą od składu ścieków, technologii ich oczyszczania oraz procesu spalania osadów. Powstały popiół charakteryzuje się między innymi wysoką wodożądnością, niską aktywnością hydrauliczną i pucolanową [3–4], a także znaczną zawartością fosforu [5]. Ponadto, w wyniku spalania komunalnych osadów ściekowych i związanej z tym koncentracji składników (zmniejszenie objętości), popioły wykazują podwyższoną zawartość niektórych metali ciężkich [6].

Jednym ze sposobów zagospodarowania rosnących ilości popiołów lotnych z TPKOŚ jest ich wykorzystanie w zawiesinach twardniejących [3–4], w których z powodzeniem stosuje się inne uboczne produkty spalania [7–9]. Charakter oraz warunki pracy zawiesin twardniejących (np. w przesłonach przeciwfiltracyjnych) narażają je na napór i przesączanie się przez nie cieczy o różnym stopniu agresywności, co może działać destrukcyjnie na materiał. W związku z tym, w myśl polityki zrównoważonego rozwoju, istotne wydaje się określenie wpływu stwardniałej zawiesiny na otaczające ją środowisko. Jednym z wielu możliwych kryteriów oceny oddziaływania jest uwalnianie metali ciężkich z matrycy, jaką stanowi zestalona zawiesina twardniejąca, np. wbudowana w przesłonę przeciwfiltracyjną.

Niniejszy artykuł przedstawia wyniki badań wmywania metali ciężkich z rozdrobnionych próbek zawiesiny twardniejącej, powstałej na bazie popiołu lotnego z TPKOŚ, z uwzględnieniem różnych cieczy wmywających, a także zmiennych okresów dojrzewania próbek.

2. Przedmiot, cel i metoda badań

2.1. Przedmiot badań

Przedmiotem badań były próbki zawiesiny twardniejącej o składzie podanym w tabeli 1. Przygotowując próbki do badań wykorzystano dane z pracy [7].

T a b e l a 1

Skład zawiesiny twardniejącej

Składnik/wskaźnik	Zawartość w kg/m ³ zawiesiny
Woda wodociągowa (temperatura 20°C)	784
Bentonit sodowy	31
Popiół lotny z TPKOŚ w technologii Pyrofluid™ [10]	353
Cement CEM I 32,5 R	141
w/c*	5,56
w/s**	1,49

* – stosunek masowy zawartości wody zarobowej do cementu,

** – stosunek masowy zawartości wody zarobowej do suchych składników.

Źródło: Tab. 1–7 – opracowanie własne.

Właściwości zawiesiny twardniejącej w stanie płynnym i po stwardnieniu podano w tabeli 2.

T a b e l a 2

Właściwości zawiesiny twardniejącej

Parametr	Jednostka	Wartość	Metoda badania
Właściwości w stanie płynnym			
Gęstość objętościowa ρ	g/cm ³	1,36	przy użyciu wagi Baroida [11]
Lepkość umowna	s	41,0	przy użyciu lejka Marsha [11]
Wytrzymałość strukturalna po 10 min	Pa	1,97	przy użyciu szirometru [11]
Odstój dobowy wody	%	11,0	procentowy udział objętości wody wydzielającej się samoistnie z zawiesiny twardniejącej [12]
Właściwości w stanie stałym po 28 dniach twardnienia			
Gęstość objętościowa	g/cm ³	1,37	określono na próbkach walcowych wg [13]
Wytrzymałość na ściskanie	kPa	218,95	określono na próbkach walcowych wg [14]
Wytrzymałość na rozciąganie	kPa	39,81	określono na próbkach walcowych wg [15]
Współczynnik filtracji k_{10}	m/s	$1,07 \cdot 10^{-6}$	metoda zmiennego spadku hydraulicznego [3]

2.2. Cel badań

Badania miały na celu sprawdzenie wpływu cieczy wmywających różniących się odczynem (pH) oraz wieku próbek na uwalnianie metali ciężkich z zawiesiny twardniejącej o składzie podanym w tabeli 1.

2.3. Metoda badania uwalniania metali ciężkich z zawiesiny twardniejącej

Eluaty do oznaczania zawartości metali ciężkich pozyskiwano metodą krótkoterminową, dynamiczną, tzw. *batch test* [16]. Istotą metody jest poddanie rozdrobnionej próbki materiału działaniu cieczy wmywającej, w stosunku 10 dm³ cieczy na 1 kg suchej masy materiału, w czasie 24 godzin dynamicznego mieszania.

Zawiesinę twardniejącą badano po 7, 14 oraz 28 dniach jej dojrzewania w wodzie wodociągowej. Stwardniałe próbki kruszono do wielkości cząstek poniżej 10 mm, po czym zalewano odpowiednią objętością wody destylowanej lub 0,1-molowego roztworu kwasu chlorowodorowego (0,1 M HCl). Charakterystykę cieczy wmywających przedstawiono w tabeli 3. Wymywanie metali ciężkich roztworem kwasu miało na celu zasymulowanie pracy zawiesiny w warunkach agresywności wód gruntowych, przy obniżonym pH. Następnie zalane próbki poddawano nieprzerwanemu mieszaniu przez 24 godziny na mieszadło rolkowym. Eluaty filtrowano próżniowo przez hydrofobowy filtr membranowy z politetrafluoroetyleny (PTFE) o średnicy porów $\varphi = 0,45 \mu\text{m}$; filtry przed użyciem zwilżono etanolem. Natychmiast po przefiltrowaniu mierzono przewodność właściwą i pH eluatu. Filtraty utrwalało dodatkiem ok. 1 ml stężonego kwasu azotowego (V) na 100 ml filtratu i oznaczano w nich zawartość wybranych metali ciężkich.

Przewodność właściwą oraz pH eluatów oznaczano na urządzeniu Elmetron CPC-511 wyposażonym w czujnik konduktometryczny ECF-1, elektrodę zespoloną IJ-44C oraz czujnik temperatury.

Zawartość metali ciężkich (Zn, Cu, Pb, Cd, Cr) oznaczano spektrometrem absorpcji atomowej z atomizacją płomieniową (Flame Atomic Absorption Spectroscopy – FAAS) [17]. Niepewność oznaczenia zawartości metali ciężkich zawierała się w zakresie od 6 do 30%.

Tabela 3

Charakterystyka cieczy wmywających

Parametr	Jednostka	H ₂ O _{dest.}	0,1 M HCl
pH	–	7,0	1,0
Przewodność	mS/cm	0,003	34,0

3. Wyniki badań

W tabelach 4 i 5 przedstawiono wyniki badań zawartości wybranych metali ciężkich oraz pH i przewodności właściwej eluatów otrzymanych metodą *batch test*, kolejno dla wody destylowanej i roztworu 0,1 M HCl. Na podstawie uzyskanych wartości stężeń dla wyciągów wodnych wyliczono uwalniane ilości składników, w odniesieniu do suchej masy próbki.

Tabela 4

Właściwości eluatu uzyskanego w wyniku oddziaływania na próbkę wody destylowanej

Właściwości/metal	Jednostka	Czas dojrzewania próbek zawiesiny do terminu badania [dni]		
		7	14	28
pH	-	11,7	11,4	11,2
Przewodność	mS/cm	1,546	1,14	0,993
Zawartość metali ciężkich w eluacie				
Zn	mg/dm ³	0,275	0,342	0,189
Cu	mg/dm ³	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Pb	mg/dm ³	0,184	0,387	0,408
Cd	mg/dm ³	0,011	0,011	0,012
Cr	mg/dm ³	0,078	0,064	0,053
Uwalniana ilość metalu				
Zn	mg/kg s.m.	0,375	0,466	0,258
Cu	mg/kg s.m.	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Pb	mg/kg s.m.	0,251	0,527	0,556
Cd	mg/kg s.m.	0,015	0,015	0,016
Cr	mg/kg s.m.	0,106	0,087	0,072

Tabela 5

Właściwości eluatu uzyskanego w wyniku oddziaływania na próbkę 0,1 M HCl

Właściwości/metal	Jednostka	Czas dojrzewania próbek zawiesiny do terminu badania [dni]		
		7	14	28
pH	-	10,2	8,9	9,4
Przewodność	mS/cm	7,91	8,48	7,88
Zawartość metali ciężkich w eluacie				
Zn	mg/dm ³	0,257	0,237	0,276
Cu	mg/dm ³	0,001	< 0,001	< 0,001
Pb	mg/dm ³	0,549	0,542	0,578
Cd	mg/dm ³	0,025	0,034	0,031
Cr	mg/dm ³	0,170	0,084	0,170
Uwalniana ilość metalu				
Zn	mg/kg s.m.	0,350	0,323	0,376
Cu	mg/kg s.m.	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Pb	mg/kg s.m.	0,748	0,739	0,788
Cd	mg/kg s.m.	0,034	0,046	0,042
Cr	mg/kg s.m.	0,232	0,114	0,232

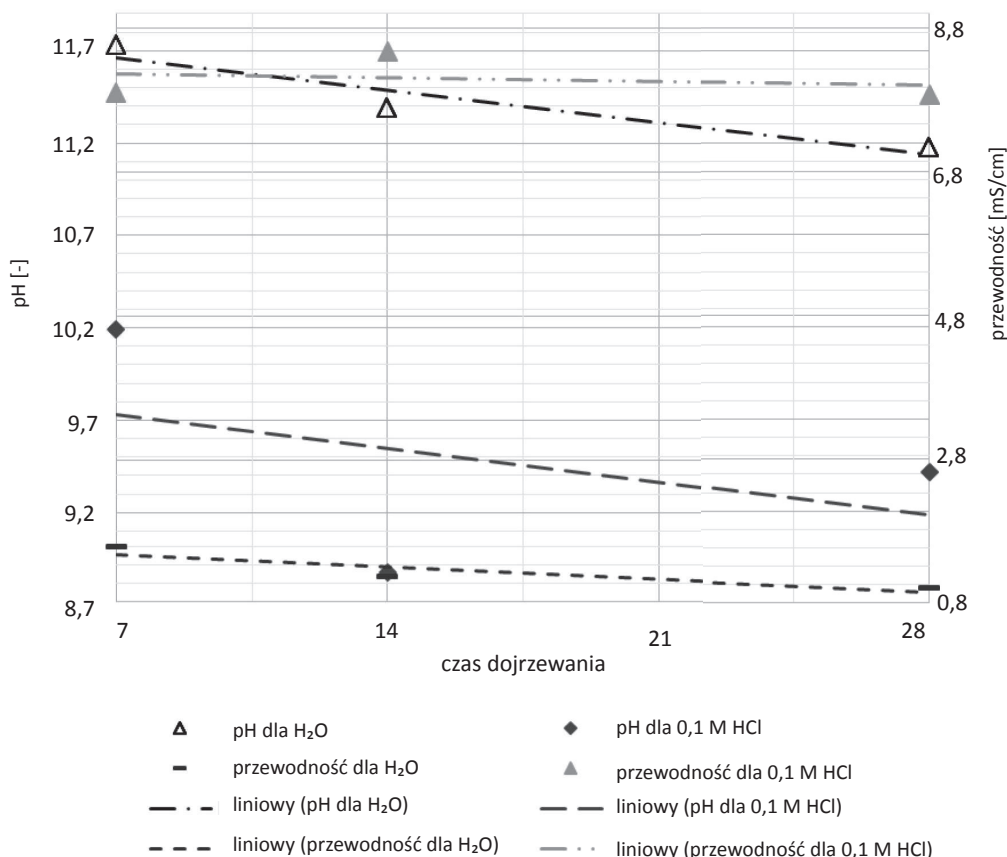
4. Analiza i dyskusja wyników

4.1. Odczyn i przewodność właściwa eluatów a czas dojrzewania próbek

Na rycinie 1 przedstawiono zmiany pH i przewodności właściwej eluatów dla dwóch cieczy wymywających w zależności od czasu dojrzewania próbek. Na wykresie zaznaczono linie trendu, jednak ze względu na zbyt małą liczbę badanych próbek nie można zweryfikować istnienia statystycznej zależności. Dla eluatów uzyskanych przy wymywaniu wodą destylowaną wartość pH malała wraz z wydłużeniem czasu dojrzewania próbek (współczynnik korelacji liniowej Pearsona $r = -0,951$). Podobnie układają się wartości przewodności właściwej ($r = -0,899$). Wyplukiwane związki chemiczne powodują wartość pH i przewodność właściwą eluatów.

Odczyn i przewodność właściwa eluatu na bazie 0,1 M HCl nie wykazują zależności z czasem dojrzewania próbek (współczynnik korelacji, odpowiednio: $-0,420$ i $-0,232$).

Przewodność właściwa eluatów była niższa od przewodności właściwej 0,1 M HCl (tab. 3). Omawiane wyniki, w szczególności dla eluatów otrzymanych z wody destylowanej, świadczą o występującym procesie wiązania zawiesiny twardniejącej.



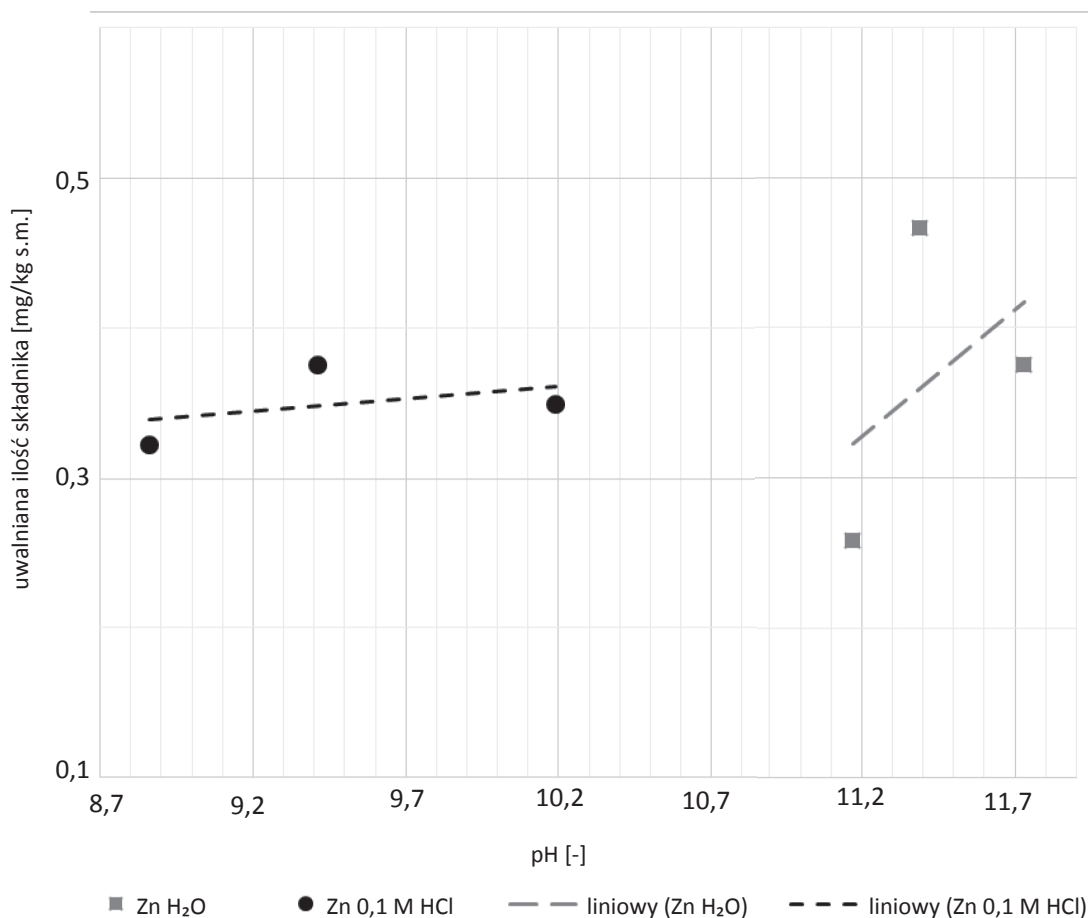
Źródło: Ryc. 1–5 – Opracowanie własne.

Ryc. 1. Zmiana pH i przewodności eluatów

Zmiana pH eluatów wynika z procesów wiązania spoiwa w zawieszynie twrdniejącej (które postępowały wraz z wydłużeniem czasu dojrzewania próbek) i interakcji cieczy wmywających (o różnej agresywności względem spoiwa cementowego) z matrycą próbki (o czym świadczą trendy malejące przewodności właściwej i pH elatów – ryc. 1).

4.2. Uwalnianie metali ciężkich

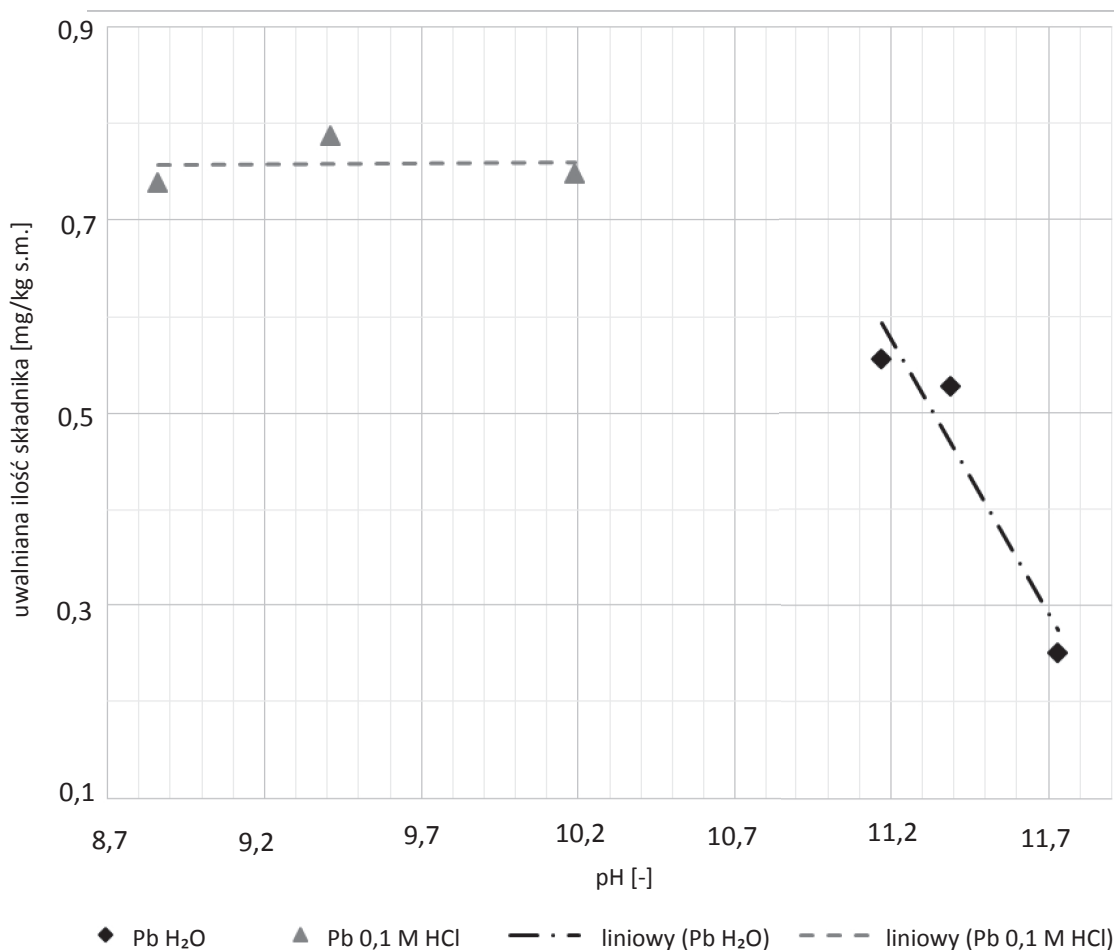
Na rycinach 2–5 przedstawiono uwolnienie wybranych do badań metali ciężkich od pH elatów; nie wykonano prostych trendów. Ze względu na zbyt małą liczbę badanych próbek nie można zweryfikować istotności korelacji.



Ryc. 2. Uwolnienie cynku z zawiesziny twrdniejącej w zależności od cieczy wmywającej i pH elatu

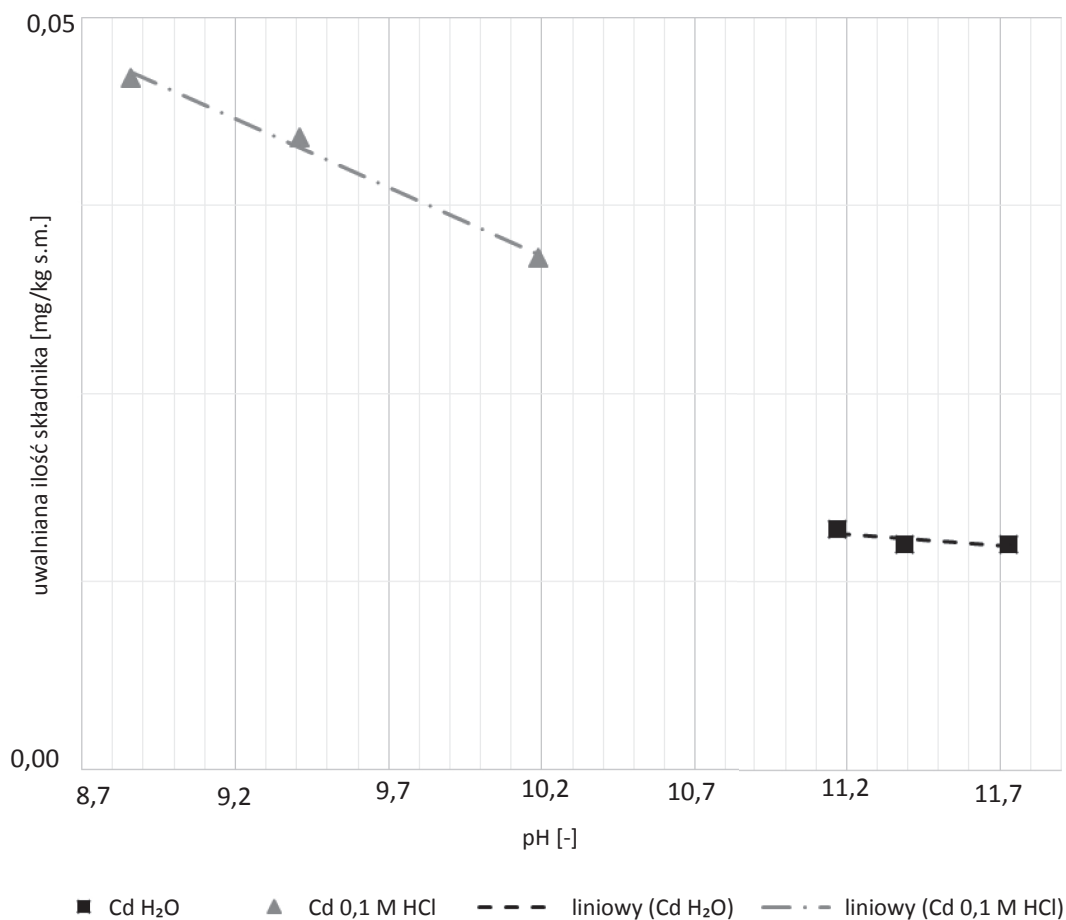
Rycina 2 przedstawia uwolnienie cynku z próbki w zależności od cieczy wmywającej i pH elatu. W przypadku wmywania wodą destylowaną można określić niezależne wielkości, jako wprost proporcjonalne ($r = 0,455$), co dla cynku – w tym zakresie pH – znajduje potwierdzenie w innych badaniach [18–20]. Ilość uwolnionego cynku wmywanego 0,1 M HCl rośnie dla wyższych wartości pH ($r = 0,421$).

Miedź jest silnie immobilizowana przez produkty hydratacji cementu [21], czego potwierdzenie można znaleźć w prezentowanych wynikach (tab. 4 i 5). W pozytywnych eluatach stężenie pierwiastka było poniżej granicy oznaczalności.



Ryc. 3. Uwalnianie ołowiu z zawiesiny twardniejącej w zależności od cieczy wmywającej i pH eluatu

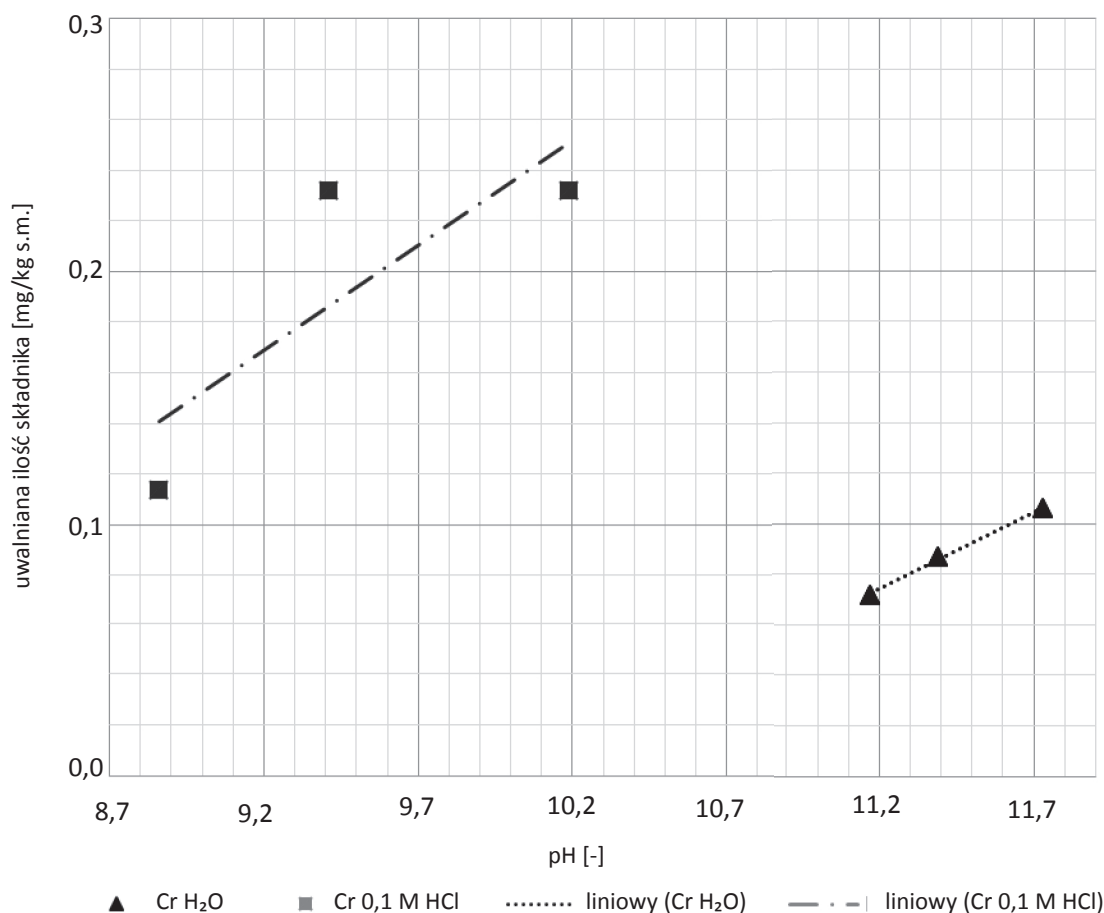
Uzyskane wyniki wmywania ołowiu wodą destylowaną (ryc. 3) wykazują zależność z pH, wskazując na trend malejący ($r = -0,951$). Nie znajduje to potwierdzenia w pracach innych badaczy [18, 22], jednak w raporcie obejmującym więcej wyników badań, otrzymanych w długim okresie dla zapraw cementowych, można znaleźć analogiczne zależności, dla zbliżonych zakresów pH [20]. Dla eluatów z 0,1 M HCl nie zaobserwowano związku między intensywnością uwalniania a zmianą pH wyciągu ($r = 0,073$).



Ryc. 4. Uwalnianie kadmu z z_c wiesiny tw. rdniejącej w zależności od cieczy wmywającej i pH eluatu

Wyniki ekstrakcji kadmu wodą destylowaną (ryc. 4, tab. 4) nie dają podstaw do stwierdzenia zależności uwalniania od wartości pH. Analizując dane literaturowe [18, 22] nie można jednoznacznie określić trendu zmian, jakim podlega intensywność wmywania kadmu z materiałów na bazie cementu w zależności od pH. Silny wpływ na tę zależność ma materiał oraz jego forma. Natomiast trend uwalniania kadmu w wyniku działania roztworu 0,1 M HCl ma względem pH charakter malejący ($r = -0,996$).

Uwalnianie chromu (ryc. 5) zarówno przez wodę destylowaną ($r = 0,998$), jak również 0,1 M HCl ($r = 0,812$) wykazuje trend wzrostowy w badanych zakresach pH, co znajduje potwierdzenie w badaniach innych autorów [18].



Ryc. 5. Uwalnianie chromu z zawiesiny twardniejącej w zależności od cieczy wymywającej i pH eluatu

4.3. Immobilizacja metali ciężkich

W tabeli 6 przedstawiono zawartość wybranych metali ciężkich w cemencie oraz popiele lotnym z TPKOŚ, a także obliczoną zawartość wybranych metali ciężkich w zawieszynie twardniejącej. Wyznaczono ją na podstawie odstoju dobowego wody oraz znanej wilgotności i gęstości objętościowej próbek po ich nasyceniu wodą oraz przy założeniu, że woda zarobowa i bentonit nie wnoszą ze sobą ładunku metali ciężkich.

W tabeli 7 pokazano stopień immobilizacji metali ciężkich w próbkach zawiesziny użytych do badań. Ze względu na zbyt małą liczbę próbek nie można zweryfikować statystycznej istotności korelacji immobilizacji i czasu dojrzewania.

Tabela 6

Zawartość wybranych metali ciężkich w mg/kg s.m. w cemencie, popiele lotnym z TPKOŚ oraz zawieszynie twardniejącej

Pierwiastek	CEM I 32,5R*	Popiół lotny z TPKOŚ*	Zawieszyna twardniejąca**
Cynk (Zn)	804,1	3 289,9	2 375,3
Miedź (Cu)	120,0	808,3	563,1
Ołów (Pb)	89,7	56,1	60,6
Kadm (Cd)	10,8	14,0	12,1
Chrom (Cr)	64,4	179,2	134,8

* – próbki zmineralizowano, zawartość metali oznaczono przy użyciu techniki FAAS,

** – obliczono na podstawie składu zawiesziny i zawartości metali ciężkich w jej składnikach.

Tabela 7

Stopień immobilizacji metali ciężkich w zawieszynie twardniejącej

Ciecz wmywająca	Metal ciężki	Czas dojrzewania zawiesziny [dni]		
		7	14	28
poziom immobilizacji metalu [%]				
Woda destylowana	Zn	99,90	99,88	99,93
	Cu	> 99,99	> 99,99	> 99,99
	Pb	97,37	94,48	94,18
	Cd	99,21	99,21	99,14
	Cr	99,50	99,59	99,66
0,1 M HCl	Zn	99,91	99,91	99,90
	Cu	> 99,99	> 99,99	> 99,99
	Pb	92,16	92,26	91,75
	Cd	98,21	97,56	97,78
	Cr	98,91	99,46	98,91

Stopień immobilizacji cynku w zawieszynie twardniejącej należy uznać za wysoki, niezależnie od czasu badania, jak i cieczy wmywającej. Stopień immobilizacji miedzi przy wmywaniu wodą destylowaną i roztworem 0,1 M HCl nie zależy od czasu dojrzewania i można go uznać za pełny. Stopień immobilizacji ołowiu malał wraz z czasem dojrzewania (spadkiem pH – ryc. 1), niezależnie od rodzaju cieczy wmywającej (dla wody destylowanej współczynnik korelacji $r = -0,809$, dla 0,1 M HCl $r = -0,868$). Podobną zależność wmywania metali ciężkich z zawiesin twardniejących wodą destylowaną uzyskano dla jednej z receptur w badaniach przedstawionych w [6], jednakże w cytowanej pracy posłużono się inną metodą wykonywania wyciągów wodnych. Przeciwnie trendy opisane zostały przez A. Król [21], w cytowanej pracy badaniu poddano jednak zaprawy z dodatkiem soli metali ciężkich, które wmywano cieczą o pH równym 7.

Stopień immobilizacji kadmu można uznać za stały (wmywanie wodą destylowaną), niezależnie od czasu dojrzewania próbki. W przypadku roztworu

0,1 M HCl poziom immobilizacji prawdopodobnie ulega zmniejszeniu wraz z wydłużeniem czasu dojrzewania.

Stopień immobilizacji chromu przy wymywaniu wodą destylowaną wzrastał wraz z długością okresu dojrzewania próbek ($r = 0,966$). W przypadku próbek wymywanych roztworem 0,1 M HCl nie stwierdzono korelacji między stopniem immobilizacji a czasem dojrzewania zawiesiny twardniejącej.

5. Wnioski

1. Przeprowadzone badania potwierdziły wpływ rodzaju cieczy wymywającej oraz pH, jak i czasu dojrzewania próbek na intensywność wymywania i stopień immobilizacji metali ciężkich zawartych w zawieszynie twardniejącej.
2. Silnie immobilizowane w zawieszynie są miedź i cynk, niezależnie od cieczy wymywającej, a także chrom – w przypadku wody destylowanej.
3. Najniższy poziom immobilizacji stwierdzono dla ołowiu przy wymywaniu wodą destylowaną.
4. Przedstawione w pracy wyniki eksperymentu w przypadku immobilizacji ołowiu są zbieżne z niektórymi wynikami otrzymanymi dla zawiesin twardniejących w pracy [6], różnią się natomiast od wyników badań zawartych w [21], dotyczących jednak innych materiałów na bazie cementu, co świadczy nie tylko o złożoności procesów wymywania zachodzących w materiałach budowlanych, ale także wskazuje na specyfikę zawiesin twardniejących, wykonywanych z udziałem bentonitu. Potwierdza to potrzebę kontynuacji badań, w tym uwzględniających między innymi specjację pierwiastków i ich biodostępność oraz inne sposoby pozyskiwania eluatów (metody wymywania), lepiej oddające rzeczywiste warunki pracy materiału*.

Literatura

- [1] Falaciński P., Hejko W., Jakubowicz M., *Popiół lotny z termicznej utylizacji komunalnych osadów ściekowych jako dodatek do zawiesin twardniejących*, „Materiały Budowlane” 2016, nr 3, s. 46–49.
- [2] Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 8 stycznia 2013 r. w sprawie kryteriów oraz procedur dopuszczania odpadów do składowania na składowisku odpadów danego typu, Dz.U. z 2013 r. poz. 38.
- [3] Falaciński P., Szarek Ł., *Possible applications of hardening slurries with fly ash from thermal treatment of municipal sewage sludge in environmental protection structures*, „Archives of Hydro-Engineering and Environmental Mechanics” 2016, Vol. 63, No. 1, s. 47–61.

* Prace sfinansowano z grantu nr 504/02644 Dziekana Wydziału Instalacji Budowlanych, Hydrotechniki i Inżynierii Środowiska Politechniki Warszawskiej.

- [4] F a l a c i ń s k i P., S z a r e k Ł., *Możliwości zagospodarowania lotnego popiołu z termicznego przekształcania komunalnych osadów ściekowych w zawiesinach twardniejących*, „Acta Scientiarum Polonorum Architectura” 2017, Vol. 16, [nr] 1, s. 35–42.
- [5] Ł u k a w s k a M., *Speciation analysis of phosphorus in sewage sludge after thermal utilization of sludge*, „Inżynieria i Ochrona Środowiska” 2014, t. 17, nr 3, s. 433–439.
- [6] W o j t k o w s k a M., F a l a c i ń s k i P., K o s i o r e k A., *The release of heavy metals from hardening slurries with addition of selected combustion by-products*, „Inżynieria i Ochrona Środowiska” 2016, t. 19, nr 4, s. 479–491.
- [7] K l e d y ń s k i Z., R a f a ł s k i L., *Zawiesiny twardniejące*, Komitet Inżynierii Lądowej i Wodnej PAN, Warszawa 2009.
- [8] K l e d y ń s k i Z., F a l a c i ń s k i P., M a c h o w s k a A., D y c z e k J., K o t w i c a Ł., *Utilisation of CFBC fly ash in hardening slurries for flood-protecting dikes*, „Archives of Civil Engineering” 2016, Vol. 62, Issue 3, s. 75–88.
- [9] K l e d y ń s k i Z., M a c h o w s k a A., *Zawiesiny twardniejące ze spoiwa żuźlowego aktywowanego fluidalnym popiołem lotnym z węgla brunatnego*, „Przemysł Chemiczny” 2013, nr 4, s. 490–497.
- [10] MPWiK, <https://www.mpwik.com.pl/view/termiczne-przekształcanie-osadow> (18.07.2017).
- [11] Norma branżowa BN-90/1785-01 – Płuczka wiertnicza. Metody badań w warunkach polowych.
- [12] PN-85/G-02320: 1985 – Wiertnictwo. Cementy i zaczyny cementowe do cementowania w otworach wiertniczych.
- [13] PN-EN 12390-7: 2011 – Badanie betonu. Część 7: Gęstość betonu.
- [14] PN-EN 12390-3: 2011 – Badanie betonu. Część 3: Wytrzymałość na ściskanie próbek do badań.
- [15] PN-EN 12390-6: 2011 – Badanie betonu. Część 6: Wytrzymałość na rozciąganie przy rozluźnianiu próbek do badań.
- [16] PN-EN 12457-4: 2006 – Charakteryzowanie odpadów – wymywanie – badanie zgodności w odniesieniu do wymywania ziarnistych materiałów odpadowych i osadów. Część 4: Jednostopniowe badanie porcjowe przy stosunku cieczy do fazy stałej 10 l/kg w przypadku materiałów o wielkości cząstek poniżej 10 mm (bez redukcji lub z redukcją wielkości).
- [17] PN-EN ISO 15586: 2005 – Jakość wody – Oznaczanie pierwiastków śladowych metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z piecem grafitowym.
- [18] V a n d e r S l o o t H.A., D i j k s t r a J.J., *Development of horizontally standardized leaching tests for construction materials: a material based or release based approach? Identical leaching mechanisms for different materials*, <https://www.ecn.nl/docs/society/leaching/C04060.pdf> (25.09.2017).
- [19] D i j k s t r a J.J., V a n d e r S l o o t H.A., C o m a n s R.N., *The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time*, „Applied Geochemistry” 2006, Vol. 21, Issue 2, s. 335–351.
- [20] V a n d e r S l o o t H.A., V a n Z o m e r e n A., M e e u s s e n J.C.L., H o e d e D., R i e t r a R.P.J.J., S t e n g e r R., L e r a t A., *Environmental Criteria for Cement Based Products Phase I: Ordinary Portland Cement Phase II : Blended Cements and methodology for impact assessment*, <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2011/e11020.pdf> (25.09.2017).

[21] K r ó l A., *Uwalnianie metali ciężkich z kompozytów mineralnych z uwzględnieniem oddziaływania środowiska*, Wydawnictwo Politechniki Opolskiej, Opole 2012.

[22] D i j k s t r a J.J., V a n d e r S l o o t H.A., S p a n k a G., T h i e l e n G., *How to judge release of dangerous substances from construction products to soil and groundwater*, <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2005/c05045.pdf> (25.09.2017).

ZBIGNIEW KLEDYŃSKI
MAŁGORZATA WOJTKOWSKA
PAWEŁ FALACIŃSKI
ŁUKASZ SZAREK

IMMOBILIZATION OF HEAVY METALS IN HARDENING SLURRIES WITH ASH FROM THERMAL TREATMENT OF MUNICIPAL SEWAGE SLUDGE IN THE LIGHT OF DYNAMIC SHORT-TERM RESEARCH

Keywords: hardening slurries, fly ash from thermal treatment of municipal sewage sludge, heavy metals, immobilization, leaching.

The growing number of municipal sewage treatment plants in Poland, ecologically desirable, raises the problem of managing more and more sludge. Among others legal regulations have contributed to dissemination of the sewage sludge thermal treatment method, which significantly reduces the volume of waste, results in an increase in the concentration of heavy metals in the slags and ashes – the final products of the transformation process. Due to the specific properties of fly ash from thermal treatment of municipal sewage sludge (TTMSS) such as: low activity, high water demand and high content of phosphorus and heavy metals, the waste is difficult to use in the construction industry.

The search for methods of utilization of fly ash from TTMSS resulted in attempts to use it in hardening slurries used in hydrotechnical engineering, in the implementation of cut-off walls.

Due to the nature of the application of this material in the cut-off walls (exposure to groundwater flow) one of the key issues is the degree of heavy metal immobilization.

The paper attempted to determine the degree of leaching of selected heavy metals from the matrix of the hardened hardening slurry, composed of cement, bentonite and fly ash from TTMSS. For this purpose, the eluates were prepared from samples, after various periods of curing, using a dynamic short-term method called “Batch test”. The liquid used for leaching was: distilled water and 0.1 molar hydrochloric acid solution.

The results show the possibility of the safe usage of fly ash TTMSS as an additive for hardening slurries. The proposed direction of using the fly ash from TTMSS is part of the broad policy of sustainable development and circular economy.